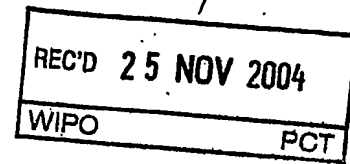


EP04/10062



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 41 632.3

**Anmeldetag:** 10. September 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin (XDA)

**IPC:** C 07 C 209/48

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 19. Oktober 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Kahle

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril und Hydrierung des Phthalodinitrils, dadurch gekennzeichnet, dass das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel oder mit geschmolzenen Phthalodinitril in Kontakt gebracht wird (Quench), aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze Komponenten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsieder) abgetrennt werden, nach der Abtrennung der Hochsieder und vor der Hydrierung eine Abtrennung von Komponenten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (Leichtsieder) erfolgt und die Hydrierung des Phthalodinitrils in Gegenwart von Ammoniak und in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von meta-Xylylendiamin umfassend die Schritte Ammonoxidation von meta-Xylol zu Isophthalodinitril und Hydrierung des Isophthalodinitrils.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als flüssiges organisches Lösungsmittel für den Quench ein aromatischer Kohlenwasserstoff, eine heterocyclische Verbindung, ein aromatisches Nitril und/oder ein heterocyclisches Nitril eingesetzt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als flüssiges organisches Lösungsmittel für den Quench Tolunitril, Benzonitril und/oder N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Quench mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel die Temperatur des Quenchaustrags 40 bis 180°C und bei dem Quench mit geschmolzenem Phthalodinitril die Temperatur des Quenchaustrags 165 bis 220°C beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze destillativ über Sumpf erfolgt, während Phthalodinitril zusammen mit den Leichtsiedern über Kopf abgetrennt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Abtrennung der Hochsieder die Abtrennung von Leichtsiedern destillativ über Kopf erfolgt, während Phthalodinitril über Sumpf abgetrennt wird.



- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftrennung der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze in Hochsieder, Leichtsieder und Phthalodinitril in einer Seitenabzugskolonne so erfolgt, dass Hochsieder über Sumpf, Leichtsieder über Kopf und Phthalodinitril über einen Seitenabzug abgetrennt werden.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftrennung der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze in Hochsieder, Leichtsieder und Phthalodinitril in einer Trennwandkolonne so erfolgt, dass Hochsieder über Sumpf, Leichtsieder über Kopf und Phthalodinitril über einen Seitenabzug im Trennwandbereich der Kolonne abgetrennt werden.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ammonoxidation bei Temperaturen von 300 bis 500°C an einem Katalysator enthaltend V, Sb und/oder Cr, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, durchgeführt wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei Temperaturen von 40 bis 150°C an einem Katalysator enthaltend Ni, Co und/oder Fe, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, durchgeführt wird.
- 25 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydrierung eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels und Ammoniaks sowie gegebenenfalls leichtersiedender Nebenprodukte über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf erfolgt.
- 30 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Hydrierung den Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtsiedende Nebenprodukte abdestilliert und danach Xylylendiamin destillativ von schwerersiedenden Verunreinigungen abtrennt.
- 35 14. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Xylylendiamin nach der Destillation zur weiteren Reinigung mit einem organischem Lösungsmittel extrahiert wird.
- 40 15. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Extraktion Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.

## Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin (XDA)

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril und Hydrierung des Phthalodinitrils.

- 10 Xylylendiamin (Bis(aminomethyl)benzol) ist ein nützlicher Ausgangsstoff, z.B. für die Synthese von Polyamiden, Epoxyhärtern oder als Zwischenstufe zur Herstellung von Isocyanaten.

Die Bezeichnung „Xylylendiamin“ (XDA) umfasst die drei Isomere ortho-Xylylendiamin, meta-Xylylendiamin (MXDA) und para-Xylylendiamin.

- 5 Der Begriff „Phthalodinitril“ (PDN) umfasst die drei Isomere 1,2-Dicyanbenzol = o-Phthalodinitril, 1,3-Dicyanbenzol = Isophthalodinitril = IPDN und 1,4-Dicyanbenzol = Terephthalodinitril.

- 20 Die zweistufige Synthese von Xylylendiamin durch Ammonoxidation von Xylol und anschließender Hydrierung des erhaltenen Phthalodinitrils ist bekannt.

- 25 EP-A2-1 113 001 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilverbindungen durch Ammonoxidation entsprechender carbocyclischer oder heterocyclischer Verbindungen, wobei überschüssiger Ammoniak aus dem Reaktionsprodukt recycelt wird. Beschrieben wird auch das direkte in Kontakt bringen des dampfförmigen Produkts der Ammonoxidationsstufe mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel, bei dem es sich insbesondere um aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe handelt. (Absätze [0045] und [0046]).

- 30 EP-A2-1 193 247 und EP-A1-1 279 661 (beide Mitsubishi Gas Chem. Comp.) betreffen ein Verfahren zur Reinigung von iso-Phthalodinitril (IPDN) bzw. ein Verfahren zur Herstellung von reinem XDA, in dem das Phthalodinitril durch Ammonoxidation von Xylol synthetisiert wird, wobei das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench).
- 35 Das organische Lösungsmittel ist ausgewählt aus Alkylbenzole, heterocyclische Verbindungen, aromatische Nitrile und heterocyclische Nitrile und hat einen Siedepunkt, der unter dem von Phthalodinitril liegt (EP-A2-1 193 247: Spalte 4, Absatz [0018] und [0019]; EP-A1-1 279 661: Spalten 4-5, Absatz [0023] und [0024]). Die Hydrierung des
- 40 Phthalodinitrils wird in Gegenwart von Ammoniak und eines Lösungsmittel durchgeführt (EP-A2-1 193 247: Figure 1; EP-A1-1 279 661: Spalte 7, Absatz [0037]).

## 2

EP-A2-1 193 244 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von XDA durch Hydrierung von Phthalodinitril, welches in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation von Xylol synthetisiert wird, wobei das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench) und die erhaltene Quenchlösung oder -suspension der Hydrierung zugeführt wird.

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol und Pseudocumol (Spalte 6, Absatz [0027] und [0028]).

DE-A-21 64 169 beschreibt auf Seite 6, letzter Absatz, die Hydrierung von IPDN zu meta-XDA in Gegenwart eines Ni- und/oder Co-Katalysators in Ammoniak als Lösungsmittel.

GB-A-852,972 (Äquivalent: DE-A-11 19 285) (BASF AG) offenbart die Verwendung von Ammoniak als Lösungsmittel in der Hydrierung von PDN.

Fünf parallele BASF-Patentanmeldungen mit jeweils gleichem Anmeldetag betreffen jeweils Verfahren zur Herstellung von XDA.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von hoch reinem Xylylendiamin, insbesondere meta-Xylylendiamin, mit hoher Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) aufzufinden, welches bei mit Verfahren des Stands der Technik, insbesondere gemäß EP-A11 279 661, vergleichbaren Durchsätzen aufgrund verringerter Stoffströme, insbesondere Lösungsmittelströme, inkl. Rückführströme, verkleinerte Apparate und Maschinen ermöglicht.

Demgemäss wurde ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril und Hydrierung des Phthalodinitrils gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel oder mit geschmolzenen Phthalodinitril in Kontakt gebracht wird (Quench),

aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze Komponenten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsieder) abgetrennt werden,

nach der Abtrennung der Hochsieder und vor der Hydrierung eine Abtrennung von Komponenten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (Leichtsieder) erfolgt und

die Hydrierung des Phthalodinitrils in Gegenwart von Ammoniak und in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

## 3

Bevorzugt findet das erfindungsgemäße Verfahren Anwendung zur Herstellung von meta-Xylylendiamin (MXDA) durch Hydrierung von Isophthalodinitril (IPDN), welches in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation von meta-Xylol synthetisiert wird.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt ausführen:

Ammonoxidationsstufe:

- 10 Die Ammonoxidation von Xylol (o-, m- oder p-Xylol) zum entsprechenden Phthalodinitril (ortho-Xylol → o-Phthalodinitril; meta-Xylol → Isophthalodinitril; para-Xylol → Terephthalodinitril) wird im allgemeinen nach dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt.

- 5 Die Ammonoxidation des Methyларомaten wird bevorzugt durchgeführt an einem Multi-oxidkatalysator mit Ammoniak und einem sauerstoffhaltigen Gas (Sauerstoff oder Luft oder beides) in einem Wirbelschichtreaktor oder einem Rohr(bündel)reaktor.

Die Reaktionstemperatur liegt dabei im allgemeinen bei 300 bis 500°C, bevorzugt bei 330 bis 480°C.

20

Der Katalysator enthält bevorzugt V, Sb und/oder Cr und setzt sich besonders bevorzugt zusammen aus [V, Sb und Alkalimetallen] oder [V, Cr, Mo und B] jeweils als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger.

- 25 Als inerter Träger sind bevorzugt SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ein Gemisch der beiden oder Steatit.

Solch eine Verfahrensweise ist z.B. in den BASF-Patentanmeldungen EP-A-767 165 und EP-A-699 476 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 30 Auch die BASF-Patentanmeldungen EP-A-222 249, DE-A-35 40 517 und DE-A-37 00 710 offenbaren geeignete Ammonoxidationskatalysatoren.

- 35 Die Ammonoxidation kann auch gemäß den in den eingangs zitierten Anmeldungen EP-A2-1 113 001, EP-A2-1 193 247, EP-A1-1 279 661 und EP-A2-1 193 244 beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

Quench:

- 40 Der bei der Ammonoxidation produzierte Dampf, enthaltend das Wertprodukt Phthalodinitril, wird direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel oder mit flüssigem, also geschmolzenem, Phthalodinitril (bevorzugt dasjenige Isomer, das dem synthetisierten PDN entspricht) in Kontakt gebracht (Quench mit einem flüssigen organischen

Lösungsmittel oder mit geschmolzenem Phthalodinitril als Quenchflüssigkeit, Quenchmittel).

- 5 Das für den Quench verwendete organische Lösungsmittel kann auch bereits gelöstes oder suspendiertes Phthalodinitril (bevorzugt dasjenige Isomer, das dem synthetisierten PDN entspricht) enthalten.

- 10 Bevorzugte organische Lösungsmittel für den Quench sind ausgewählt aus der Gruppe aromatische Kohlenwasserstoffe (insbesondere Alkylaromaten, ganz besonders Alkylbenzole), heterocyclische Verbindungen, aromatische Nitrile und heterocyclische Nitrile und Mischungen hiervon.

- 5 Beispiele für solche verwendbaren Lösungsmittel sind o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, Ethylbenzol, Methylpyridin, Benzonitril, m-Tolunitril, o-Tolunitril, p-Tolunitril, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), THF, Methanol und 1,4-Dioxan.

Als organisches Lösungsmittel besonders bevorzugt sind Tolunitril, Benzonitril und NMP und Mischungen hiervon.

- 20 Das organische Lösungsmittel für den Quench hat einen niedrigeren Siedepunkt als das synthetisierte PDN (bei gleichem Druck).

- 25 Durch die plötzliche Temperaturabsenkung beim in Kontakt bringen des dampfförmigen Phthalodinitrils mit dem flüssigen Lösungsmittel oder mit dem geschmolzenem Phthalodinitril (Quench) wird die Bildung von unerwünschten Neben- und Zersetzungsprodukten, die zur Qualitätsminderung des Phthalodinitrils und schließlich des XDAs führen, verringert.

- 30 Das dampfförmige Phthalodinitril wird durch den Quench direkt in das flüssige organische Lösungsmittel oder das geschmolzene Phthalodinitril aufgenommen, wobei im Falle des flüssigen organischen Lösungsmittels eine Lösung und/oder eine Suspension und im Falle des geschmolzenen Phthalodinitrils eine Phthalodinitrilschmelze enthaltend das synthetisierte PDN entsteht.

- 35 Das organische Lösungsmittel für den Quench bzw. das geschmolzene Phthalodinitril für den Quench kann als Frischzulauf mit einer Reinheit > 99 Gew.-%, insbesondere > 99,5 Gew.-%, eingesetzt werden.

- 40 Bevorzugt kann aus dem Verfahren zurückgewonnenes organisches Lösungsmittel oder verfahrensgemäß hergestelltes Phthalodinitril als Quenchflüssigkeit eingesetzt

## 5

werden. Hier kann die Reinheit der Quenchflüssigkeit auch  $\leq 99$  Gew.-%, z.B. 90-98 Gew.-%, betragen, insbesondere dann, wenn es sich nicht um verfahrensfremde Substanzen (also u.a. um Wasser, Ammoniak, Benzonitril, Tolunitril, Xylol) als Verunreinigungen handelt.

5

Die Menge des verwendeten organischen Lösungsmittels ist im allgemeinen so bemessen, dass nach dem Quench (und vor der Lösungsmittelabtrennung) Lösungen/Suspensionen mit einem Phthalodinitril-Gehalt von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, erhalten werden.

10

Im Fall von geschmolzenem Phthalodinitril als Quenchmittel richtet sich die Menge des verwendeten geschmolzenen Phthalodinitrils im wesentlichen nach der im Quench abzuführenden Wärme.

15

Die Einleitung des dampfförmigen Austrags der Ammonoxidation, enthaltend das Phthalodinitril (PDN), in das flüssige organische Lösungsmittel bzw. in das geschmolzene Phthalodinitril erfolgt in einem Quenchapparat, z.B. bevorzugt in einem Fallfilmkondensator (Dünnschicht-, Rieselfilm- oder Fallstromkondensator), in einem Düsenapparat oder in einer Kolonne. Dabei kann das dampfförmige Phthalodinitril im Gleich- oder im Gegenstrom mit dem flüssigen Lösungsmittel bzw. dem geschmolzenen Phthalodinitril geführt werden. Bei Gleichstromführung wird das dampfförmige Phthalodinitril von oben in den Quenchapparat eingeleitet. Vorteilhaft ist die tangentielle Zufuhr des flüssigen Lösungsmittels bzw. geschmolzenen Phthalodinitrils am Kopf des Fallfilmkondensators oder die Zufuhr des flüssigen Lösungsmittels bzw. geschmolzenen Phthalodinitrils durch eine oder mehrere Düsen um eine vollständige Benetzung der Innenwand des Quenchapparates zu erreichen.

25

30

Im Falle einer Quenchkolonne wird das Gas aus der Ammonoxidation am Kolonnensumpf aufgegeben und das Lösungsmittel am Kopf zugeführt. Der Quenchapparat kann zur Vergrößerung der zur Kondensation verfügbaren Oberfläche mit Einbauten wie Böden, geordneten Packungen oder ungeordneten Schüttungen ausgerüstet sein.

Das organische Lösungsmittel bzw. geschmolzene Phthalodinitril für den Quench kann im einmaligen Durchlauf oder als Kreislaufmedium eingesetzt werden.

35

Vorteilhafterweise wird ein Teil der Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze im Kreis gefahren (Kreislauf).



Mittels eines im Kreislauf eingebauten Wärmeüberträgers wird die Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze gekühlt.

- 5 Dabei werden die Temperatur des Kreislaufmediums und der Kreislaufmengenstrom so eingestellt und aufeinander abgestimmt, dass die gewünschte Temperatur im Quenchaustritt erreicht wird. Die Temperatur des Kreislaufmediums wird umso niedriger gewählt, je kleiner der Mengenstrom des Kreislaufmediums ist und umgekehrt, wobei Löslichkeiten und Schmelzpunkte sowie die hydraulischen Belastungsgrenzen des
- 10 Quenchapparates zu berücksichtigen sind.

Der Mengenstrom des frisch zulaufenden organischen Lösungsmittels ist von der Quenchtemperatur abhängig. Er wird so eingestellt, dass die gewünschte Konzentration der PDN-Lösung oder -suspension erhalten wird.

15

Da die Löslichkeit von PDN im organischen Lösungsmittel mit zunehmender Temperatur ansteigt, kann mit zunehmender Quenchaustrittstemperatur eine höhere PDN-Konzentration im Lösungsmittel gefahren werden.

- 20 Das Kreislaufmedium bzw. das geschmolzenem Phthalodinitril wird gemeinsam mit dem frischen Lösungsmittel oder davon getrennt an geeigneter Stelle des Quenchapparats zugefahren.

25

Im allgemeinen wird durch Temperierung des eingesetzten organischen Lösungsmittels und/oder des Kreislaufmediums die Temperatur des flüssigen Quenchaustrags eingestellt, und zwar auf 40 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 120°C, insbesondere 80 bis 120°C.

30

Im Fall von geschmolzenem Phthalodinitril als Quenchmittel wird durch Temperierung des eingesetzten geschmolzenen Phthalodinitrils und/oder des Kreislaufmediums die Temperatur des flüssigen Quenchaustrags eingestellt, und zwar auf 165 bis 220°C, bevorzugt 180 bis 220°C, insbesondere 190 bis 210°C.

35

Der Absolutdruck beim Quenchen beträgt im allgemeinen 0,5 bis 1,5 bar. Bevorzugt wird bei leichtem Überdruck gefahren.

## 7

Xylol, Wasser,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  etc., die im dampfförmigen Austrag der Ammonoxidation in der Regel enthalten sind, werden unter Quenchbedingungen im Quenchmittel (organisches Lösungsmittel bzw. geschmolzenes Phthalodinitril) nur teilweise oder praktisch nicht gelöst und werden aus dem Quench-Apparat überwiegend gasförmig abgetrennt.

5

Abtrennung von Produkten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (bei gleichem Druck) (Hochsiedern) aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze:

10

Abtrennung von Hochsiedern erfolgt bevorzugt destillativ.

15

Die Abtrennung von Hochsiedern aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze kann in einer oder mehreren hintereinander geschalteten Verdampferstufen oder in einer Destillationskolonne erfolgen, wobei die Hochsieder über Sumpf ausgeschleust werden, während Phthalodinitril zusammen mit den Leichtsiedern, inkl. dem im Quench gegebenenfalls verwendeten organischen Lösungsmittel, über Kopf abgetrennt wird.

20

Bevorzugt wird zur Hochsiederabtrennung eine Destillationskolonne verwendet.

Die Kolonne ist vorzugsweise mit den üblichen Einbauten zur Erhöhung der Trennleistung, wie Böden, geordnete oder ungeordnete Packungen, etc., ausgerüstet.

25

Die Auslegung der Kolonne (insbesondere Zahl der Trennstufen, Zulaufstelle, Rücklaufverhältnis, etc.) kann, abgestimmt auf die jeweilige Zusammensetzung der Lösung, durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden. Bevorzugt wird unter vermindertem Druck gefahren, um die Sumpftemperatur zu begrenzen.

30

Abtrennung von Komponenten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (bei gleichem Druck) (Leichtsieder) nach der Abtrennung der Hochsieder und vor der Hydrierung:

35

Je niedriger die Temperatur im Quenchschritt ist, desto höher ist der Anteil von Wasser und tiefer als PDN siedenden NebenkompONENTEN (bei gleichem Druck) (z.B. Benzonitril, Tolunitril) im flüssigen Quenchaustrag.

40

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vor der Hydrierung des Phthalodinitrils aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension nach der Hochsiederabtrennung Wasser und Produkte mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (bei gleichem

Druck) (Leichtsieder; z.B. nicht umgesetztes Xylol, Benzonitril, Tolunitril, jeweils als Heteroazeotrop mit Wasser, Wasser, Benzonitril, Tolunitril; Aufzählung mit zunehmenden Siedepunkt (bei gleichem Druck)) teilweise oder vollständig abgetrennt. Diese Abtrennung erfolgt bevorzugt destillativ.

5

Auch das im Quench verwendete organische Lösungsmittel wird als Leichtsieder abgetrennt. Die Abtrennung des organische Lösungsmittels ist vollständig oder im Wesentlichen vollständig (d.h. Restgehalt 0-5 Gew.-%, insbesondere 0-2 Gew.-%, ganz besonders 0-1 Gew.-%, bezogen auf PDN).

10

Diese Abtrennung des Lösungsmittels und/oder der Leichtsieder kann in einer oder mehreren hintereinander geschalteten Verdampferstufen oder in einer Destillationskolonne über Kopf erfolgen, während Phthalodinitril über Sumpf abgetrennt wird.

5

Bevorzugt wird eine Destillationskolonne verwendet, welche vorzugsweise mit den üblichen Einbauten zur Erhöhung der Trennleistung, wie Böden, geordnete oder ungeordnete Packungen, etc. ausgerüstet ist.

20

Die Auslegung der Kolonne (insbesondere Zahl der Trennstufen, Zulaufstelle, Rücklaufverhältnis, etc.) kann, abgestimmt auf die jeweilige Zusammensetzung der Lösung oder Suspension, durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden.

25

Bevorzugt wird unter vermindertem Druck gefahren, um die Sumpftemperatur zu begrenzen.

Kombination der Leichtsieder- und Hochsieder-Abtrennung in einer Seitenabzugskolonne, insbesondere Trennwandkolonne, mit Seitenabzug:

30

Die Abtrennung von Hochsiedern über Sumpf und die Abtrennung von Leichtsiedern über Kopf aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze erfolgt besonders bevorzugt in einer einzigen Kolonne, die als Seitenabzugskolonne ausgestaltet ist.

35

Dabei wird das Phthalodinitril flüssig aus einem Seitenabzug im Verstärkungsteil oder dampfförmig aus einem Seitenabzug im Abtriebsteil der Kolonne abgezogen.

40

Die Auslegung der Kolonne (insbesondere Zahl der Trennstufen, Zulaufstelle, Rücklaufverhältnis, Lage des Seitenabzugs, etc.) kann, abgestimmt auf die jeweilige Zusammensetzung der Lösung, durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden.

Bevorzugt wird unter vermindertem Druck (z.B. 30 bis 250 mbar (abs.), insbesondere 50 bis 100 mbar (abs.)) gefahren, um die Sumpftemperatur zu begrenzen.

5 In einer weiteren besonderen Verfahrensausgestaltung erfolgt die Abtrennung von Hochsiedern über Sumpf und die Abtrennung von Leichtsiedern über Kopf aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze in einer einzigen Kolonne, die als Trennwandkolonne mit Seitenabzug ausgestaltet ist.

10 Das Phthalodinitril wird dabei flüssig aus einem Seitenabzug im Bereich der Trennwand abgezogen.

5 Geeignete Trennwandkolonnen sind dem Fachmann z.B. aus Hydrocarbon Processing, März 2002, Seite 50 B – 50 D; EP-A-1 040 857, DE-A1-101 00 552, WO-A-02/40434, US 4,230,533, EP-A1-638 778, EP-A1-1 181 964, WO-A-02/45811, EP-A1-1 205 460, DE-A1-198 13 720, EP-A1-1 084 741, bekannt.

Hydrierung:

20 Das nach der Hochsieder- und Leichtsiederabtrennung wie oben beschrieben erhaltene rohe Phthalodinitril wird anschließend der Hydrierung zugeführt.

Für die Hydrierung des Phthalodinitrils zum entsprechenden Xylylendiamin (o-, m- bzw. p-Xylylendiamin) wird dem PDN Ammoniak, bevorzugt in flüssiger Form, zugefügt.

25 Das Hinzufügen des Ammoniaks kann direkt nach dem Schritt der Leichtsiederabtrennung oder erst in der Hydrierstufe erfolgen.

30 Kennzeichnend für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Durchführung der Hydrierung in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels (d.h. Restgehalt 0-5 Gew.-%, insbesondere 0-2 Gew.-%, ganz besonders 0-1 Gew.-%, bezogen auf PDN).

35 Das Gewichtsverhältnis im Frischzulauf von eingesetztem Dinitril zu Ammoniak beträgt im allgemeinen 1 : 0,5 bis 1 : 15, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 10, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 5.

Für die Hydrierung können die dem Fachmann für diese Umsetzung bekannten Katalysatoren und Reaktoren (z.B. Festbett- oder Suspensionsfahrweise) sowie Verfahren (kontinuierlich, halbkontinuierlich, diskontinuierlich) angewendet werden.

40 Bei der Katalysatorfestbettfahrweise ist sowohl die Sumpf- als auch die Rieselfahrweise möglich. Bevorzugt ist eine Rieselfahrweise.

Diesbezüglich wird hiermit z.B. auf die in den Anmeldungen GB-A-852,972 (Äquivalent: DE-A-11 19 285) (BASF AG) und DE-A-12 59 899 (BASF AG) und dem US Patent Nr. 3,069,469 (California Research Corp.) beschriebenen Verfahren verwiesen.

- 5 Der Hydrierreaktor kann in geradem Durchgang gefahren werden. Alternativ ist auch eine Kreislaufrichtung möglich, bei der ein Teil des Reaktorausstrages an den Reaktoreingang zurückgeführt wird, bevorzugt ohne vorherige Aufarbeitung des Kreislaufstromes. Damit lässt sich eine optimale Verdünnung der Reaktionslösung erreichen, was sich günstig auf die Selektivität auswirkt. Insbesondere kann der Kreislaufstrom
- 10 mittels eines externen Wärmeübertragers auf einfache und kostengünstige Weise gekühlt und somit die Reaktionswärme abgeführt werden. Der Reaktor lässt sich dadurch auch adiabatisch betreiben, wobei der Temperaturanstieg der Reaktionslösung durch den gekühlten Kreislaufstrom begrenzt werden kann. Da der Reaktor selbst dann nicht gekühlt werden muß, ist eine einfache und kostengünstige Bauform möglich. Eine Alternative stellt ein gekühlter Rohrbündelreaktor dar.

Bevorzugt sind Katalysatoren, die Kobalt und/oder Nickel und/oder Eisen, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, enthalten.

- 20 Hierbei liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen bei 40 bis 150°C, bevorzugt bei 40 bis 120°C.

Der Druck liegt im allgemeinen bei 40 bis 300 bar, bevorzugt 100 bis 200 bar.

- 25 Isolierung des XDAs:

Nach der Hydrierung wird der Ammoniak abdestilliert.

- 30 Bevorzugt erfolgt eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation leichtersiedender Nebenprodukte (bei gleichem Druck) über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf.

- 35 Besonders bevorzugt ist die Fahrweise, in der man nach der Hydrierung den Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtersiedende Nebenprodukte über Kopf abdestilliert und danach schwerersiedende Verunreinigungen vom Xylylendiamin destillativ über Sumpf abtrennt.

- 40 In einer besonderen Ausführungsform kann die Abtrennung leichter- und schwerersiedender Nebenprodukte auch in einer Seitenabzugs- oder Trennwandkolonne erfolgen, wobei reines Xylylendiamin über einen flüssigen oder gasförmigen Seitenabzug gewonnen wird.

Je nach gewünschter Reinheit wird das Produkt (XDA) zusätzlich mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, ganz besonders Cyclohexan oder Methylcyclohexan, extrahiert.

5

Diese Reinigung durch Extraktion kann z.B. gemäß DE-A-1 074 592 erfolgen.

Einen schematischen Überblick über eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt die Abbildung 1 in der Anlage.

10 Die optionalen Verfahrensschritte zur 'extraktiven XDA-Reinigung' sind gestrichelt gezeichnet.

Abbildung 2 zeigt ein Schema des Quenchschritts mit darauffolgender Hochsiederabtrennung und darauffolgender Leichtsiederabtrennung (inkl. Quenchlösungsmittel).

5

Beispiele

Beispiel 1:

20 Ammonoxidation von m-Xylol, anschließendes Quenchen der Reaktionsgase mit Tolunitril als Lösungsmittel, Abtrennung der Hoch- und Leichtsieder und Hydrierung des in der Ammonoxidationsstufe entstandenen IPDNs (vergl. Verfahrensschema in Abbildung 1)

25 Ein Katalysator der Zusammensetzung  $V_4Sb_3W_{0,4}Cs_{0,2}$  auf Steatit wurde als Festbett in einen Rohrreaktor eingebaut. Die Apparatur wurde von außen auf 400°C aufgeheizt. Dem Reaktor wurde verdampftes m-Xylol, gasförmiger Ammoniak, Luft und Stickstoff zugefahren ( $NH_3$  / m-Xylol = 8 mol / 1 mol;  $O_2$  / m-Xylol = 4 mol / 1 mol). Der vordere Teil des Reaktors war mit einer Inertschüttung gefüllt, so dass die Einsatzstoffe vorge-

30 mischt und auf 400°C vorgeheizt die Reaktionszone erreichten. Im Reaktor herrschte ein leichter Überdruck von 0,2 bar. Die Hot-Spot-Temperatur erreichte 450°C. Man erhielt bei einem Umsatz (U) von m-Xylol von 79 % eine Selektivität (S) zu IPDN von 68 %.

35 Das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch wird in einer Kolonne mit Tolunitril gequenchet. Aus der Quenchkolonne wird bei 120°C eine Lösung von IPDN in Tolunitril ausgetragen, welche 1 Gew.-% m-Xylol, 0,3 Gew.-% Wasser, 0,1 Gew.-% Benzonitril, 80 Gew.-% Tolunitril und 18,7 Gew.-% IPDN. Über Kopf der Quenchkolonne werden nicht umgesetzte Reaktionsgase und Inertgase sowie nicht umgesetztes m-Xylol sowie

40 etwas Tolunitril gasförmig abgezogen. Dieses Gas kann aufgearbeitet werden, um die Wertstoffe (insbesondere  $NH_3$ , m-Xylol sowie Tolunitril) in die Reaktionsstufe bzw. in

## 12

den Quenchkreis zurückzuführen. Inerte und Begleitkomponenten ( $\text{H}_2\text{O}$ , Benzonitril,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , etc.) werden aus der Aufarbeitungsstufe ausgeschleust.

5 Die nach dem Quench erhaltene Lösung von IPDN in Tolunitril wird bei 70 mbar (abs.) zum Kopf einer Abtriebskolonne gefahren, in der über Sumpf hochsiedende Nebenkomponenten abgetrennt werden. Über Kopf werden IPDN, Tolunitril sowie die noch enthaltenen leichtsiedenden Nebenkomponenten (Xylol, Benzonitril, etc.) abgezogen. Die Sumpftemperatur der Kolonne beträgt  $200^\circ\text{C}$ , die Kopftemperatur  $145^\circ\text{C}$ . Der Kopfabzugsstrom wird direkt, d.h. ohne Kondensation auf eine der mittleren Stufen  
10 einer zweiten Kolonne gefahren, welche ebenfalls bei 70 mbar (abs.) betrieben wird. Über Sumpf wird IPDN in einer Reinheit von mehr als 99,9 % abgezogen, während Lösungsmittel und Nebenkomponenten über Kopf abgetrennt werden. Die Sumpftemperatur dieser Kolonne beträgt  $185^\circ\text{C}$ .

5 Das erhaltene IPDN wird in einem Rührbehälter in flüssigem Ammoniak gelöst ( $\text{NH}_3/\text{IPDN} = 20 \text{ mol} / 1 \text{ mol}$ ). Diese Mischung wird dann einem Hydrierreaktor zusammen mit  $\text{H}_2$  zugefahren. Die Hydrierung erfolgt katalytisch bei  $100^\circ\text{C}$  und einem Druck von 200 bar. Die Umsetzung von IPDN ist quantitativ, wobei eine Ausbeute von 95 % bezogen auf eingesetztes IPDN erhalten wird.

20 In anschließenden Destillationsschritten werden zuerst Ammoniak und danach leichtsiedende Nebenkomponenten abgetrennt. Nach Abtrennung der hochsiedenden Verunreinigungen über Sumpf wird MXDA als Kopfprodukt einer Destillationskolonne in einer Reinheit von mehr als 99,9 Gew.-% erhalten.

25 (Die oben angegebenen Daten des Quenchschrittes und der Destillationen sind die Ergebnisse einer thermodynamischen Simulation. Dabei wurde der Quench als Apparat gerechnet, in dem thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase herrscht. Neben den Reinstoffdaten der beteiligten Komponenten wurden bei  
30 der Berechnung reale Binärdaten verwendet. Derartige Berechnungen können mit kommerziellen Rechenprogrammen, hier: Aspen Plus, die dem Fachmann geläufig sind, durchgeführt werden.)

Beispiel 2:

35 30 g IPDN sowie 5 g Raney-Nickel wurden im Rührautoklaven vorgelegt. Nach Zugabe von 66 g Ammoniak wurden 50 bar Wasserstoff aufgepresst und auf  $100^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Durch Wasserstoffnachpressen wurde ein Gesamtdruck von 100 bar für 5 Stunden gehalten. Die Umsetzung von IPDN war quantitativ, wobei eine Ausbeute von 94 %  
40 bezogen auf eingesetztes IPDN erhalten wurde.

Beispiel 3:

Untersuchungen zur Löslichkeit von IPDN in verschiedenen Lösungsmitteln

5

Die Löslichkeit von IPDN in NMP beträgt bei 60°C ca. 26 Gew.-% und bei 90°C ca. 41 Gew.-%.

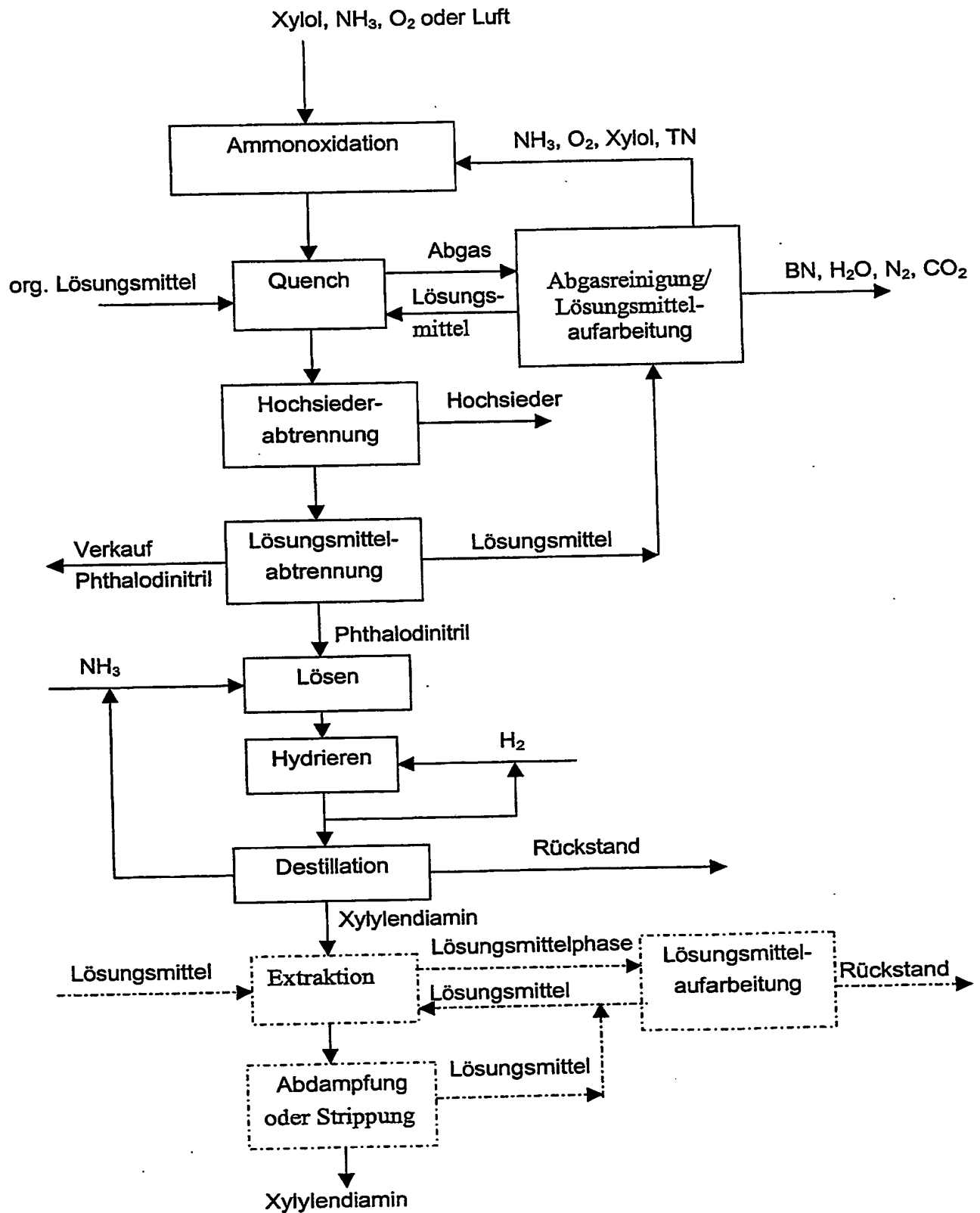
10

Pseudocumol erreicht bei 90°C lediglich eine Löslichkeit von 20 Gew.-% und Mesitylen lediglich von 12 Gew.-%.

Bei 60°C liegt die Löslichkeit von IPDN in Mesitylen oder Pseudocumol jeweils unter 10 Gew.-%.



Abbildung 1:



BN = Benzonitril

TN = Tolunitril

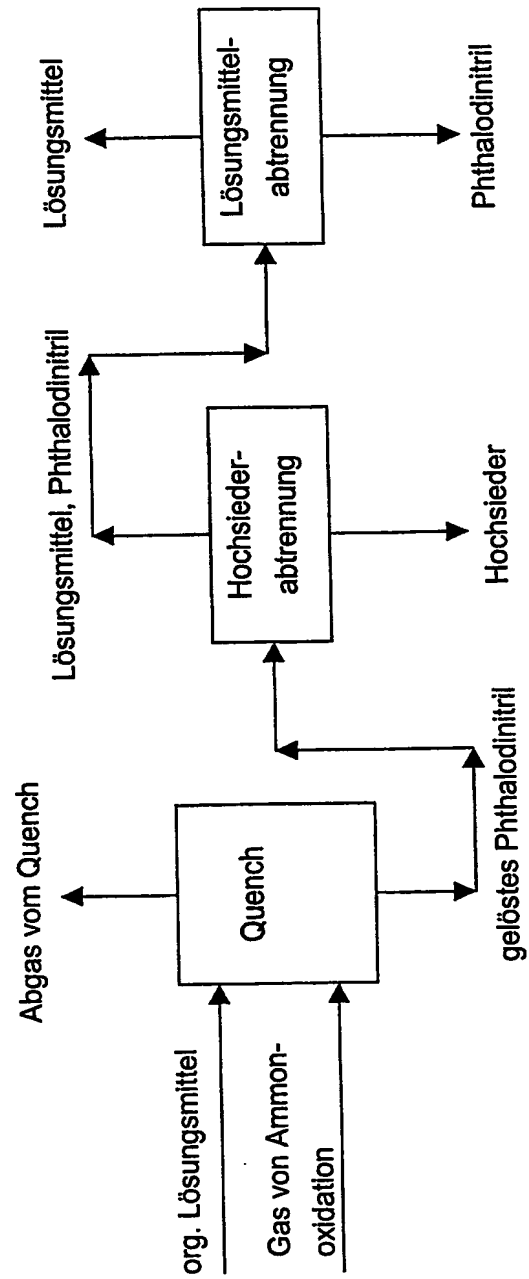


Abbildung 2:

## Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin

## Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin umfassend die Schritte Ammonoxidation von Xylol zu Phthalodinitril und Hydrierung des Phthalodinitrils, wobei das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel oder mit geschmolzenen Phthalodinitril in Kontakt gebracht wird (Quench),
- 10 aus der erhaltenen Quenchlösung oder -suspension bzw. Phthalodinitrilschmelze Komponenten mit einem Siedepunkt höher als Phthalodinitril (Hochsieder) abgetrennt werden,  
nach der Abtrennung der Hochsieder und vor der Hydrierung eine Abtrennung von Komponenten mit einem Siedepunkt niedriger als Phthalodinitril (Leichtsieder) erfolgt  
und  
5 die Hydrierung des Phthalodinitrils in Gegenwart von Ammoniak und in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.